

008899122

WPI Acc No: 1992-026391/199204

Weather resistant flexible substrate - coated with fluorine contg.  
copolymer and methyl methacrylate resin blend

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN )

Inventor: HSU C C; REE B R

Number of Countries: 010 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 467570	A	19920122	EP 91306141	A	19910705	199204 B
AU 9179255	A	19920109			199211	
CA 2045066	A	19920107			199214	
JP 4232738	A	19920821	JP 91164873	A	19910705	199241
EP 467570	A3	19920506	EP 91306141	A	19910705	199330

Priority Applications (No Type Date): US 90548857 A 19900706

Cited Patents: NoSR.Pub; 1.Jnl.Ref; BE 631766; FR 2184979; GB 948051; JP 57199875

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 467570 A

Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI

JP 4232738 A 6 B32B-027/00

Abstract (Basic): EP 467570 A

The weather resistant article comprises a flexible substrate coated with a compsn. comprising a blend of (a) 25-69% wt. of a copolymer comprising 40-80% wt. vinylidene fluoride and 20-60 wt.% of at least one copolymerisable fluoromonomer, and (b) 40-75 wt.% of a predominantly methyl methacrylate resin.

An article comprising a release liner having one major surface coated with the above compsn. and a composite article comprising a weather resistant article disclosed above to which a flexible substrate adheres with pressure sensitive adhesive, are also claimed.

USE/ADVANTAGE - The coated substrates are used as outdoor sign faces, as they are resistant to dirt, stains and deterioration caused by weather elements, easy to clean and maintain and do not crack/break when exposed to high wind, flying objects, etc., unlike acrylic and polycarbonate based signs.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-232738

(43)公開日 平成4年(1992)8月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 32 B 27/00

識別記号 庁内整理番号

A 7717-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数15(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-164873

(22)出願日 平成3年(1991)7月5日

(31)優先権主張番号 5 4 8 8 5 7

(32)優先日 1990年7月6日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000422

ミネソタマイニング アンド マニュフ  
アクチャーリング カンパニー  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セントポール, スリーエムセンター  
(番地なし)

(72)発明者 チーフチユン フス

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セントポール, スリーエムセンター  
(番地なし)

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】耐候性柔軟性基材

(57)【要約】

【構成】 (a) 40~80重量%のビニリデンフルオライドと20~60重量%の少なくとも1種の共重合性フルオロモノマーとから本質的に成るコポリマー25~60重量%と、  
(b) 主としてメチルメタクリレートの樹脂40~75重量%とのブレンドから本質的に成る組成物が塗布された柔軟性基材を有する耐候性物品。

【効果】 本発明の塗布された柔軟性基材は、汚れの着積に対して特に耐性である。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 40~80重量%のビニリデンフルオライドと20~60重量%の少なくとも1種の共重合性フルオロモノマーとから本質的に成るコポリマー25~60重量%と、(b) 主としてメチルメタクリレートの樹脂40~75重量%とのブレンドから本質的に成る組成物が塗布された柔軟性基材を有する耐候性物品。

【請求項2】 前記柔軟性基材がポリエチレン、ポリエチレンコポリマー、ポリウレタン、ポリビニル、及びポリビニルコポリマーから成る群から選択されたものである、請求項1に記載の耐候性物品。

【請求項3】 (a) 40~80重量%のビニリデンフルオライドと20~60重量%の共重合性フルオロモノマーとから本質的に成るコポリマー40~50重量%と、(b) 主としてメチルメタクリレートの樹脂50~60重量%とから本質的に成る組成物が塗布された柔軟性の可塑化されたビニル基材を有する、請求項1に記載の耐候性物品。

【請求項4】 (a) 前記組成物が、50~70重量%のビニリデンフルオライドと30~50重量%の共重合性フルオロモノマーとから本質的に成るコポリマー40~50重量%と、(b) 主としてメチルメタクリレートの樹脂とのブレンドから本質的に成る、請求項3に記載の耐候性物品。

【請求項5】 前記樹脂が少なくとも80重量%のメチルメタクリレートを含有する、請求項4に記載の耐候性物品。

【請求項6】 前記共重合性フルオロモノマーが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びフルオロアルキルビニルエーテルから成る群から選択されたものである、請求項1に記載の耐候性物品。

【請求項7】 前記共重合性フルオロモノマーがヘキサフルオロプロピレン又はクロロトリフルオロエチレンである、請求項6に記載の耐候性物品。

【請求項8】 前記主としてメチルメタクリレートの樹脂が、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルニトリル、アクリル酸、メタクリル酸及びスチレンから成る群から選択された少なくとも1種のモノマーをさらに含んで成る、請求項1に記載の耐候性物品。

【請求項9】 前記組成物中に約0.5~10重量%の紫外線吸収剤をさらに含有する、請求項1に記載の耐候性基材。

【請求項10】 前記基材が少なくとも20重量%の可塑剤を含んで成る、請求項1に記載の耐候性基材。

【請求項11】 前記柔軟性基材が、一方の表面上にビニ

10

20

30

40

50

リデンフルオライドコポリマーと主としてメチルメタクリレートの樹脂との前記ブレンドが塗布されておりそして反対側の表面上に感圧接着剤が塗布されているものである、請求項1に記載の耐候性物品。

【請求項12】 (a) 40~80重量%のビニリデンフルオライドと20~60重量%の少なくとも1種の共重合性フルオロモノマーとから本質的に成るコポリマー25~60重量%と、(b) 主としてメチルメタクリレートの樹脂とのブレンドから本質的に成る組成物が塗布された少なくとも1つの主表面を有する剥離ライナーを有する物品。

【請求項13】 前記組成物の表面の少なくとも部分上に着色インキをさらに有する、請求項12に記載の物品。

【請求項14】 a) (a) 40~80重量%のビニリデンフルオライドと20~60重量%の少なくとも1種の共重合性フルオロモノマーとから本質的に成るコポリマー25~60重量%と、(b) 主としてメチルメタクリレートの樹脂とのブレンドから本質的に成る組成物が塗布されている柔軟性基材を有する第一の耐候性物品；並びに

b) 前記第一の物品の少なくとも一部分に、感圧接着剤により接着された柔軟性基材を有する第二の物質；を有する複合物品。

【請求項15】 前記第二の物品が、(a) 40~80重量%のビニリデンフルオライドと20~60重量%の少なくとも1種類の共重合性フルオロモノマーとのブレンドから本質的に成るコポリマー25~60重量%と、(b) 主としてメチルメタクリレートの樹脂とから本質的に成る組成物が塗布された柔軟性基材を有する柔軟性耐候性物質である、請求項14に記載の複合物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐候性基材に関し、そしてさらに詳しくは沸素含有コポリマーと主としてメチルメタクリレートの樹脂とのブレンドが塗布された耐候性の柔軟性基材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 屋外のグラフィック用途における可塑化ポリ塩化ビニルのごとき柔軟性材料の使用に関する問題点の1つは、特に該柔軟性材料を種々の気候要因に長時間暴露した後に洗浄によっても容易に除去されない表面汚れを拾い上げる傾向があることである。

【0003】 これは特に、内部照明サイン用途において問題である。なぜなら、柔軟性材料自体は物理的又は化学的観点から実質的に劣化していないにしても表面汚れの蓄積が非常に貧弱な視覚的外観を導くからである。

【0004】 これらの材料が汚れの蓄積に対して非常に感受性である主たる理由は、それらの中に一般に使用される可塑剤が基材の表面に移動し、そこで可塑剤の粘着性が該基材の表面上に蓄積する汚れが容易に接着するのを助けるためである。このため、ビニルフィルムグラフィック又は柔軟性ビニルサイン表面のごとき基材の表面

は、通常実際的ではない定期的な洗浄をしなければ強い化学物質や激しい洗浄の適用を要求する。

【0005】アクリル系サイン及びポリカーボネート系サインの両者は汚れやしみに対して比較的抵抗性であるのしばしば使用されるが、これらのむしろ硬質で非柔軟性の材料は、強固、飛来物等に暴露された時に飛散する傾向がある。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、工業において必要なことは、汚れ、しみ及び気候的要因により惹起されるその他の劣化に抵抗性であり、そして強固、飛来物等に暴露された時に飛散しないサイン表面である。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明者は、(a) ピニリデンフルオライドと共重合性弗素含有モノマーとのコポリマーと(b) 主としてメチルメタクリレートである樹脂とのブレンドが塗布された柔軟性基材が汚れ、しみ及び他の気候要因に対して驚くほど非常に耐性であることを見出した。好ましい態様において、この基材は可塑化されたビニルである。

【0008】本発明の塗布された柔軟性基材は特に、フィルムグラフィック又は柔軟性サインとして効果的である。なぜなら、汚れがこれらに容易に付着せず、そしてそれ故に従来の柔軟性サインに比べてきれいにしそして維持することが非常に容易だからである。さらに、本発明の塗布された基材は柔軟性のままであり、そしてアクリル系及びポリカーボネート系サインがその傾向を有するような、種々の気候的要因に暴露された後に割れ又は破れを生ずる傾向がない。

【0009】本発明の他の観点及び利点は詳細な開示、実施例及び特許請求の範囲から明らかとなろう。

#### 【0010】

【具体的な説明】本発明において、「柔軟性材料」は、破損を伴わないで 120° の角度に曲げることができる材料である。本発明において使用し得る柔軟性基材の例には、限定的ではないが、ポリエチレン及びそのコポリマー、ポリウレタン、並びにビニル含有材料及びそのコポリマーが含まれ、後者のビニル材料がそれらの入手可能性、取扱い、卓越した物理特性のために好ましい。

【0011】典型的には、柔軟性基材は、基材の全重量に対して少なくとも約10重量%、そして好ましくは少なくとも約20重量%の可塑剤を含有するであろう。本発明の基材中に使用することができる可塑剤の例にはフタレート、ホスフェート、エボキシド化油、ポリマーエステル及び脂肪族エステルが含まれる。

【0012】本発明において使用される耐候性塗料は、(1) ピニリデンフルオライド（「VF<sub>2</sub>」）のコポリマーと、(2) 主として、すなわち50重量%より多くのメチルメタクリレートである樹脂とのブレンドである。

【0013】一般に、耐候性塗料の全重量に対して25~ 50

60重量%のVF<sub>2</sub> / 共重合性フルオロモノマーのコポリマー及び40~75重量%の主としてメチルメタクリレートの樹脂が使用される。好ましくは、約40~50重量%のコポリマー及び50~60重量%の主としてメチルメタクリレートの樹脂が使用される。

【0014】耐候性塗料中に使用されるコポリマーに関しては、コポリマーの全重量に対して、広くは40~80重量%そして好ましくは50~70重量%のピニリデンフルオライド及び広くは20~60重量%そして好ましくは30~50重量%の共重合性フルオロモノマーが使用される。

【0015】本発明において使用し得る重合性弗素含有モノマーの代表例には、限定的ではないが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びフルオロアルキルビニルエーテル、例えばC<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> フルオロアルキル基を有する低級フルオロアルキルビニルエーテルが含まれる。ヘキサフルオロプロピレン及びクロロトリフルオロエチレンが好ましい。

【0016】ピニリデンフルオライドとフルオロモノマー、例えばヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーはよく知られており、そして商業的に入手可能である。典型的には、共重合反応は乳濁重合、懸濁重合又は溶液重合のいずれかにより行われる。これらの重合法のいずれにおいても、重合は通常 0°C ~ 150°C、好ましくは 5°C ~ 95°C の温度において、そして 1 ~ 50 kg/cm<sup>2</sup> の圧力において行われる。

【0017】重合媒体は、例えば、乳濁重合のためには水；懸濁重合のためには水、クロロフルオロ炭化水素例えば1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン又は1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、及びこれら混合物；そして溶液重合のためにはメチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等である。乳濁重合においては、例えば、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONH<sub>4</sub>、H(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>、H(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COONa、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONa 及びC<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONaのごとき乳化剤が使用される。

【0018】本発明においては既知の重合開始剤を用いることができる。例えば、過硫酸アンモニウム又は過硫酸カリウムのごとき酸化剤及び亜硫酸ナトリウムのごとき還元剤、及び硫酸第一鉄のごとき遷移金属の塩から成るレドックス開始剤が乳濁重合において用いられる。

【0019】懸濁重合及び溶液重合においてはアゾ化合物及び有機パーオキサイド化合物、例えばアソビスイソブチロニトリル、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド及びイソブロピルパーオキシジカルボネートが使用される。

【0020】本発明において使用される主としてメチルメタクリレートの樹脂は、樹脂の全重量に対して50重量%より多くの、そして好ましくは80重量%より多くのこれらの基を含有するであろう。樹脂中に使用することができる他のオフィン系モノマーには、エチルアクリレー

ト、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシルアクリレート、グリシルメタクリレート、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸及びスチレンが含まれる。

【0021】好ましい態様においては、紫外線吸収剤、例えばベンゾフェノン、ベンゾトリアソール、又はジフェニルアクリロニトリル誘導体が塗料組成物中に、耐候性塗料の全重量に対して約0.5~10重量%の量で使用される。

【0022】場合によっては、適当な場合には、他の既知の添加剤を耐候性塗料中に用いることができる。これらの添加剤には粘度調節剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤、分散剤、消泡剤、潤滑剤、均展剤等が含まれる。

【0023】本発明において使用される塗料組成物は、前記の弗素含有コポリマー、主としてメチルメタクリレートの樹脂、及び他の添加剤を10~40重量%の固体濃度において溶剤に添加し、そして次にこれらを通常の混合機、例えばボールミル、サンドミル、三ローラーミル、ニーダー、ブレードミキサー等により混合することにより調製することができる。

【0024】耐候性塗料の調製のために使用し得る溶剤の例には、エステル、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル及びグリコールエステル；ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン；エーテル、例えばテトラヒドロフラン及びグリコールエーテル；アミド、例えばジメチルホルムアミド及びN-ジメチルアセタミド；アルコール、例えばメタノール、エタノール及びブタノール；芳香族炭化水素、例えばトルエン及びキシレン、等が含まれる。溶剤は単独で、又は相互に混合して用いることができる。

【0025】あるいは、本発明において使用される塗料組成物は、上記弗素含有コポリマー及びアクリル樹脂の水性分散体又は乳剤を他の添加剤と、適当なミキサー中で混合して水性分散体を得ることにより調製することができる。

【0026】塗料は基材に任意の適当な方法により、例えばスプレー塗布、スクリーン印刷、ナイフ塗布、ロール塗布、又はグラビア塗布により適用することができる。基材に塗料を適用した後、オープン中での加熱により溶剤を除去する。さらに、塗料を剥離紙に適用し、次に熱積層し、そして耐候性塗料を基材に移行させることができる。

【0027】他の方法は、塗料を剥離紙に適用し、次にヒニルオルガノゾル又はプラスチゾルを塗布し、次にこ

れを融合する方法である。剥離紙の除去が耐候性塗布ビニルフィルムをもたらす。

【0028】次に、以下の限定的でない実施例により本発明をさらに説明する。

#### 汚れ耐性テスト

本発明の塗布された基材の汚れ耐性を、実験室及び屋外耐候試験の両方によって比較した。

【0029】実験室試験は次の様に記載される。サンプルを汚れの流動床に入れ、取り出し、そして過剰の汚れを空気でふきとばす。サンプルを、該サンプルの表面に付着した汚れの量について視覚的に評価する。次にサンプルを、促進耐候試験器(Q-panel QUV Accelerated Weathering Tester)中で1週間さらした。

【0030】サンプルを汚れ耐性、清浄化の容易さ、及び清浄化後の色について視覚的に評価した。これらの評価の後、サンプルを石けん水で洗浄し、すすぎ、そして乾燥した。上記の汚れの取り上げ、及び促進された気候暴露サイクルを、3回より多く、4週間の全気候暴露時間にわたって反復した。

【0031】屋外耐候試験は次の様に記載される。サンプルを45°の角度で南に面してほこりっぽい環境に4ヶ月間暴露した。基材を清浄さ及び色について視覚評価した。次にサンプルを清浄化の容易さ、清浄化の完全性、及び清浄化後の色について、洗剤及び水による洗浄、すすぎ、及び乾燥の後に評価した。

【0032】実施例1. ポリメチルメタクリレート樹脂(Elvacite 2021, E.I. Dupont de Nemours and Companyより)をキシロールに溶解して25%溶液とした。ビニリデンフルオライド及びクロロトリフルオロエチレンのコポリマー(3MからのKF-3700)をメチルイソブチルケトンに溶解して10%溶液を生成せしめた。

【0033】1部のアクリル樹脂溶液及び2.5部のフルオロポリマー溶液をCowlesミキサーを用いて激しく混合して等量のアクリル及びフルオロポリマー樹脂を含有する溶液を得た。次に混合しながらこの溶液に、全樹脂重量の3%ずつのUV吸収剤(BASF社からのUvinul N-539)及びヒンダードアミン光安定剤(Ciba-Geigy社からのTinuvin292)を加えた。

【0034】次に、この溶液を可塑化されたPVC基材(100部のビニル樹脂当り37部のモノマージアルキルフラーート可塑剤を含有する)に、ナイフコーナーを用いて塗布し、そして150°Fにて2分間そして280°Fにてさらに3分間乾燥した。

【0035】塗布されたビニル基材及び未塗布のビニル基材のサンプルを実験室及び屋外耐候試験により汚れ及びしみ耐性について試験した。未塗布の基材は非常に汚れており、清浄化にくく、そして幾分変色を示した。塗布された基材は汚れにくく、ふき取りが容易であり、そして変色を示さなかった。

【0036】実施例2. ポリメチルメタクリレート樹脂

(Rohm and Haas 社からのAcryloid A-11)をキシロール中に溶解して25%溶液を作った。ビニリデンフルオライド及びヘキサフルオロプロピレンのコポリマー(3MからのFC-2178)をメチルイソブチルケトンに溶液して20%固体溶液を調製した。

【0037】100部のアクリル樹脂溶液を102部のフルオロポリマー樹脂溶液とブレンドし、55:45重量比でアクリル及びフルオロポリマー樹脂を含有するブレンドされた溶液を作った。次に、攪拌しながらこの溶液に、

【0038】全樹脂重量に対して3%ずつのUV吸収剤(BASF社からのUvinul N-539)及びヒンダードアミン光安定化剤(Ciba-Geigy社からのTinuvin 292)を加えた。次にこの溶液を、可塑化されたビニル基材(100部のビニル樹脂当り37部のモノマージアルキルフタレート可塑剤を含有する)上にナイフコーナーを用いて塗布し、そして150°Fにて2分間及び280°Fにてさらに3分間乾燥した。

【0039】この塗布されたビニル基材及び未塗布のビニル基材のサンプルを、実験室及び屋外耐候試験の両者によって汚れ及びしみについて試験した。未塗布の基材は非常に汚れており、清浄化しにくく、そして幾分の変色を示した。塗布された基材は汚れにくく、ふき取りが容易であり、そして変色を示さなかった。

【0040】実施例3. ポリメチルメタクリレート樹脂(Elvacite 2021, E. I. Dupont de Nemours and Companyより)をキシロールに溶解して25%溶液とした。ビニリデンフルオライド及びクロロトリフルオロエチレンのコポリマー(3MからのKF-3700)をメチルイソブチルケトンに溶解して10%溶液を生成せしめた。1部のアクリル樹脂溶液及び2.5部のフルオロポリマー溶液をCowlesミキサーを用いて激しく混合して等量のアクリル及びフルオロポリマー樹脂を含有する溶液を得た。次に混合しながらこの溶液に、全樹脂重量の3%ずつのUV吸収剤(BASF社からのUvinul N-1130)及びヒンダードアミン光安定剤(Ciba-Geigy社からのTinuvin 292)を加えた。次に、この溶液を剥離ライナー上に、ナイフコーナーを用いて塗布し、そして150°Fにて30分間乾燥した。

【0041】次に混合しながらこの溶液に、全樹脂重量の3%ずつのUV吸収剤(Ciba-Geigy社からのTinuvin 1030)及びヒンダードアミン光安定剤(Ciba-Geigy社からのTinuvin 292)を加えた。次に、この溶液を剥離ライナーに、ナイフコーナーを用いて塗布し、そして150°Fにて2分間そして280°Fにてさらに3分間乾燥した。

【0042】次に、この塗布されたライナー上に100部のビニル樹脂当り37部のモノマーフタレート可塑剤を含有するPVCプラスチゾルを塗布し、そして350°Fにて5分間融合させた。この融合したPVCフィルムが剥離ライナーから剥離されたとき、フルオロポリマー acrylic塗料はその表面に付着した。

【0043】塗布されたビニル基材及び未塗布のビニル基材のサンプルを屋外耐候試験により汚れ耐性について試験したとき、未塗布の基材に比べて塗布された基材は非常にきれいであり、そして存在する少量の汚れは塗布された基材から一層容易に除去された。

【0044】実施例4. ポリメチルメタクリレート樹脂(Elvacite 2021, E. I. Dupont de Nemours and Companyより)をキシロールに溶解して25%溶液とした。ビニリデンフルオライド及びクロロトリフルオロエチレンのコポリマー(3MからのKF-3700)をメチルイソブチルケトンに溶解して10%溶液を生成せしめた。

【0045】1部のアクリル樹脂溶液及び2.5部のフルオロポリマー溶液をCowlesミキサーを用いて激しく混合して等量のアクリル及びフルオロポリマー樹脂を含有する溶液を得た。次に混合しながらこの溶液に、全樹脂重量の3%ずつのUV吸収剤(BASF社からのUvinul N-1130)及びヒンダードアミン光安定剤(Ciba-Geigy社からのTinuvin 292)を加えた。次に、この溶液を剥離ライナー上に、ナイフコーナーを用いて塗布し、そして150°Fにて30分間乾燥した。

【0046】次に、着色ビニルインクを、塗布されたライナー上にスクリーン印刷し、そして150°Fにて30分間乾燥した。次に、インク塗布—ライナー積層体を、可塑化されたビニル基材と接触させてインク層をビニル表面に接触させた。次に、インク及びフルオロポリメタクリル塗料を真空アブリケーター中で225°Fにて5分間の加熱サイクルを用いてビニル基材に熱移送させて、耐候性保護塗層表面を有する着色された積層体を得た。

【0047】この塗布された積層体及び未塗布の積層体を屋外耐候試験を用いて試験した時、塗布された基材は未塗布の基材に比べて一層きれいであり、そして塗布された基材は未塗布の基材に比べて清浄化が非常に容易であった。

【0048】実施例5. この実施例は実質例4と同じであるが、着色ビニルインクを、塗布されたライナー上にコートする段階を省略した。フルオロポリマー—アクリル塗料を、実施例4と同様にして真空適用により、可塑化されたビニル基材に移し、保護耐候性塗料を有するビニル基材を得た。

【0049】この塗布された積層体及び未塗布の積層体を屋外耐候試験を用いて試験した時、塗布された基材は未塗布の基材に比べて一層きれいであり、そして塗布された基材は未塗布の基材に比べて清浄化が非常に容易であった。

【0050】実施例6. ポリメチルメタクリレート樹脂(Elvacite 2021, E. I. Dupont de Nemours and Companyより)をキシロールに溶解して25%溶液とした。ビニリデンフルオライド及びクロロトリフルオロエチレンのコポリマー(3MからのKF-3700)をメチルイソブチルケトンに溶解して10%溶液を生成せしめた。

【0051】1部のアクリル樹脂溶液及び2.5部のフルオロポリマー溶液をCowlesミキサーを用いて激しく混合して等量のアクリル及びフルオロポリマー樹脂を含有する溶液を得た。次に混合しながらこの溶液に、全樹脂重量の3%ずつのUV吸収剤(BASF社からのUvinul N-53

9) 及びヒンダードアミン光安定剤(Ciba-Geigy 社からのTinuvin292)を加えた。次に、この溶液を剥離ライナー上に、ナイフコーターを用いて塗布し、そして 150°Fにて30分間乾燥した。

【0052】次に、ビニル樹脂 100部当り35部のポリマー可塑剤を含有するビニルオルガノゾルを、塗布されたライナー上にナイフ印刷し、そして 150°Fにて1分間乾燥し、そして 300°Fにて30秒間及び 400°Fにて45秒間融合させてビニルフィルム—塗料—ライナー積層体を得た。

【0053】次にこの積層体に感圧接着剤を塗布し、そしてライナーを除去して、一方の側に保護汚れ耐性塗料を有しそして他方の側に感圧接着剤を有し、そして屋外装飾用ビニルグラフィック用の耐候性マーカーフィルムとして有用な、ビニル基材を得た。

【0054】このマーカーフィルム及び未塗布のビニルマーカーフィルムを、ベンキを塗ったアルミニウムパネルに接着し、そして屋外耐候試験により汚れ耐性を試験した時、塗布されたビニルマーカーフィルムは未塗布のビニルマーカーフィルムよりきれいでいた。

【0055】実施例7. 実施例6の耐候性マーカーフィルムを、実施例3の塗布された基材、及びモノマー可塑剤を含有する未塗布の基材に接着した。これらサンプルを屋外耐候試験において汚れ耐性について試験した時、塗布された基材上のサンプルはマークされた領域及び未マークの領域の両方においてきれいであった。未塗布の基材上のサンプルはマークされた領域ではきれいであったが、マーカーフィルムにより覆われていない基材部分にかなりの汚れの蓄積を示した。

【0056】実施例6のマーカーフィルムのサンプルを実施例3の塗布された基材及び未塗布の基材に接着し、そして次に 150°Fにて2週間オーブンでエージングした時、塗布された基材上のサンプルの 180° 剥離接着力はインチ幅当り2.7 ポンドであり、そして未塗布の基材上の接着力はインチ幅当りわずか0.65ポンドであった。

【0057】このことは、塗布された基材が接着力のエージングによる弱下を防止することを示している。本発明の範囲を逸脱することなく合理的な変更を行うことが可能であろう。

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 ブーレン アール、リー

アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール、スリーエム センター  
(番地なし)